

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Toshihiro YOSHIDA, Hiroshi NEMOTO

Filed: Concurrently herewith

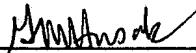
For: ELECTRODE BODY EVALUATION METHOD AND LITHIUM SECONDARY
CELL USING THE SAME

100868 U.S. PTO
10/087359
03/01/02

Box Patent Application
Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 addressed to **Box Patent Application, Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231** on March 1, 2002 under "EXPRESS MAIL" mailing label number **EV 057141028 US**.

Gina M. Husak



CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

<u>Country</u>	<u>Application Number</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	2001-134943	May 2, 2001
Japan	2001-317893	October 16, 2001

In support of this claim, certified copies of the Japanese Applications are enclosed herewith.

Respectfully submitted,



Kevin C. Brown
Reg. No. 32,402

March 1, 2002

Date

KCB/gmh

BURR & BROWN
P.O. Box 7068
Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 025191
Telephone: (315) 233-8300
Facsimile: (315) 233-8320

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

WA-0677

JC868 U.S. PTO
10/08/359
03/01/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application: 2001年 5月 2日

出願番号
Application Number: 特願2001-134943

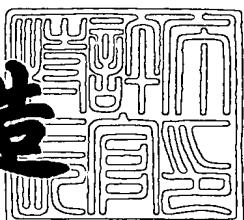
[ST.10/C]: [JP2001-134943]

出願人
Applicant(s): 日本碍子株式会社

2002年 1月 29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3002130

【書類名】 特許願
【整理番号】 WP03677
【提出日】 平成13年 5月 2日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 H01M 10/36
H01M 10/38
【発明の名称】 電極体の評価方法及びそれを用いたリチウム二次電池
【請求項の数】 20
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式
会社内
【氏名】 吉田 俊広
【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社
【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9001231
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極体の評価方法及びそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であって、

該セパレータに対する該非水電解液の親和性により、該電極体の放電限界を評価することを特徴とする電極体の評価方法。

【請求項2】 該親和性が、

該セパレータと、該非水電解液とを用意し、

該セパレータ上に、一定量の該非水電解液を滴下した後、

該非水電解液の滴下直後と、滴下後一定時間経過後に測定される、

該セパレータと該非水電解液により形成される接触角の減少割合により評価される請求項1に記載の電極体の評価方法。

【請求項3】 前記滴下直後に測定される接触角を θ_1 、前記滴下15分後に測定される接触角を θ_2 としたとき、下記式(1)の関係を満足する該セパレータと該非水電解液との組み合わせを、親和性良好と判断する請求項1又は2に記載の電極体の評価方法。

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \cdots (1)$$

【請求項4】 前記滴下直後に測定される接触角が 60° 以下である請求項3に記載の電極体の評価方法。

【請求項5】 該セパレータの材質としてオレフィン樹脂を用いる請求項1～4のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項6】 該非水電解液に溶解する電解質としてリチウム化合物を用いる請求項1～4のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項7】 該リチウム化合物として LiPF_6 を用いる請求項6に記載の電極体の評価方法。

【請求項8】 該非水電解液に用いられる有機溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を用いる請求項1～4のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項9】 該電極体として捲回型電極体を用いる請求項1～8のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項10】 リチウム二次電池の電極体を評価する請求項1～9のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項11】 電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であって、

該セパレータ及び該非水電解液が、

該セパレータ上に該非水電解液を滴下し、滴下直後に測定される接触角を θ_1 、滴下15分後に測定される接触角を θ_2 としたとき、下記式(1)の関係を満足することを特徴とするリチウム二次電池。

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \cdots (1)$$

【請求項12】 前記滴下直後に測定される接触角が60°以下である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 該リチウム化合物がLiPF₆である請求項11又は12に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 該セパレータの材質がオレフイン樹脂である請求項11～13のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 該有機溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒である請求項11～14のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 該正極活物質がLiとMnを主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムである請求項11～15のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項17】 電池容量が2Ah以上である請求項11～16のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項18】 車載用電池である請求項9～17のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられる請求項1

8に記載のリチウム二次電池。

【請求項20】 エンジン起動用に用いられる請求項18又は19に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電極体の評価方法、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パソコンやソーラーパネル等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界において積極的な市場導入が検討されている電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）用のモータ駆動用バッテリー、或いは夜間電力の保存による電力の有効利用手段としても期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急がれてい

る。

【0003】 リチウム二次電池には、一般的にリチウム遷移金属複合酸化物等が正極活性物質として、またハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料が負極活性物質としてそれぞれ用いられる。リチウム二次電池の反応電位は約4.1Vと高いために、電解液として従来のような水系電解液を用いることができず、このため電解質であるリチウム化合物を有機溶媒に溶解した非水電解液が用いられる。そして、充電反応は正極活性物質中のLi⁺が、非水電解液中を通じて負極活性物質へ移動して捕捉されることで起こり、放電時には逆の電池反応が起こる。

【0004】 これらの中で、EV、HEV等に好適に用いられる比較的容量の大きいリチウム二次電池においては、電極体として、図2に示すように、集電用タブ（リード線として機能する。以下、「タブ」という。）5・6（正極用タブ5、負極用タブ6）が取り付けられた正負各電極板2・3（正極板2、負極板3）を、互いに接触しないように、間にセパレータ4を介しつつ、巻芯13の外周

に捲回してなる捲回型電極体1が好適に用いられる。

【0005】 電極板2・3は、金属箔等の集電基板の両表面に電極活物質（正極活物質と負極活物質の両方を指す。）層を形成したものであり、タブ5・6は、電極板2・3及びセパレータ4を巻芯13周りに巻き取る作業中に、超音波溶接等の手段を用いて、電極板2・3の端部の金属箔を露出させた部分に所定間隔で取り付けることができる。

【0006】 また、積層型電極体7は、図2の斜視図に示すように、一定面積を有する所定形状の正極板8と負極板9とをセパレータ10を挟みながら交互に積層した構造を有しており、1枚の電極板8・9に少なくとも一本のタブ11・12（正極用タブ11、負極用タブ12）が取り付けられる。電極板8・9の使用材料や作製方法は、捲回体1における電極板2・3等と同様である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、EV、HEV等に用いられる電池には、大容量であることの他、特にエンジン起動や登坂等に際して、瞬間的な大電流の放電が要求される場合がある。即ち、より限界放電電流値が大きいという特性を具備する電池の開発が望まれている。

【0008】 このような特性を具備する、若しくは所定の基準をクリアする特性が付与された電池であるか否かを評価するためには、電極体の作製をはじめとする諸工程を経て、実際に電池を作製した後に特性評価を実施する必要性がある。即ち、電池作製の前段階において、作製される電池に付与されるであろう放電限界（限界放電電流値）等の特性を、予め評価しておくことは困難であり、製造歩留まりの低下等の問題があった。

【0009】 ここで、正・負両電極板間に介在するポリオレフィン等の多孔質膜からなるセパレータに注目すると、当該セパレータは必ずしも非水電解液に対する濡れ性、即ち親和性に優れるものとはいえない。特に、セパレータを構成する材質、物理的特性である透気度、空孔率等によって、親和性を示す非水電解液の種類や組成が異なる。

【0010】 従って、親和性が良好ではないセパレータと非水電解液とを組み合わせて電池を作製した場合においては、非水電解液を含浸させるために長時間

を要したり、また、電池内において、非水電解液の存在分布が発生し易い。更には、セパレータ中に電解質が充分に保持されない場合には、電池容量やサイクル特性等の電池特性に影響を生ずる場合もあるために、セパレータと非水電解液を好適な組み合わせで用いることは重要である。

【0011】 特開平11-300180号公報においては、厚さ、空孔率、透気度、及び所定の有機溶媒との濡れ性について規定された多孔質樹脂膜が開示されている。しかしながら、当該公報に記載の多孔質樹脂膜よりも更に好適なセパレータと非水電解液の組み合わせを選択することが可能な評価方法が必要とされている。

【0012】 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、最終的にリチウム二次電池を作製する前に、予め最適なセパレータと非水電解液との組み合わせを選択することが可能な電極体の評価方法、及び、当該評価方法を用いて選別されたセパレータ及び非水電解液を用いて作製された電極体を備えた、限界放電電流の大きいリチウム二次電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であって、該セパレータに対する該非水電解液の親和性により、該電極体の放電限界を評価することを特徴とする電極体の評価方法が提供される。

【0014】 本発明においては、前述の親和性が、セパレータと非水電解液とを用意し、セパレータ上に一定量の該非水電解液を滴下した後、非水電解液の滴下直後と、滴下後一定時間経過後に測定される、セパレータと該非水電解液により形成される接触角の減少割合により評価されることが好ましい。

【0015】 更に本発明においては、滴下直後に測定される接触角を θ_1 、前記滴下15分後に測定される接触角を θ_2 としたとき、下記式(1)の関係を満足する該セパレータと該非水電解液との組み合わせを、親和性良好と判断することが好ましく、滴下直後に測定される接触角が60°以下であることが好ましい。

。

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \cdots (1)$$

【0016】 また、本発明においては、セパレータの材質としてオレフィン樹脂を用いることが好ましく、非水電解液に溶解する電解質としてリチウム化合物を用いることが好ましい。

【0017】 更に、本発明においては、リチウム化合物としてLiPF₆を用いることが好ましく、非水電解液に用いられる有機溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を用いることが好ましい。

【0018】 本発明の電極体の評価方法は、捲回型電極体の評価に好適に採用され、また、リチウム二次電池の電極体を評価するために好適である。

【0019】 一方、本発明によれば、電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であって、該セパレータ及び該非水電解液が、該セパレータ上に該非水電解液を滴下し、滴下直後に測定される接触角をθ₁、滴下15分後に測定される接触角をθ₂としたとき、下記式(1)の関係を満足することを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \cdots (1)$$

【0020】 本発明においては、滴下直後に測定される接触角が60°以下であることが好ましく、また、リチウム化合物がLiPF₆であることが好ましい。

【0021】 更に、本発明においては、セパレータの材質がオレフィン樹脂であることが好ましく、有機溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒であることが、また、正極活物質がLiとMnを主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムであることが好ましい。

【0022】 本発明のリチウム二次電池は、電池容量が2Ah以上の大型電池に好適に採用され、また、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0023】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明

は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0024】 本発明は、正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であり、セパレータに対する非水電解液の親和性により、電極体の放電限界を評価するものである。

このセパレータに対する非水電解液の親和性は、多孔質膜であるセパレータの表面上に非水電解液を滴下して液滴を形成し、滴下直後と、滴下後一定時間経過後に測定される、セパレータと非水電解液により形成される接触角の減少割合によって評価する。以下、更なる詳細について説明する。

【0025】 セパレータ上に非水電解液を滴下すると、当該セパレータとの親和性の大小によって、液滴は固有の接触角をもって形成される。また、セパレータは多孔質膜であるため、非水電解液はセパレータのマイクロポアに浸透し、接触角は経時に減少する。従って、本発明においては、滴下直後に測定される接触角と、一定時間経過した後に測定される接触角との比較を行い、この結果を、セパレータと非水電解液との親和性の指標とする。このため、電極体を作製し、電池を組み立てる前段階において、好適なセパレータと非水電解液との組み合わせを評価することが可能である。

【0026】 また、セパレータと非水電解液との親和性、即ち、前記接触角の減少割合と作製された電池の限界放電電流には相関性があり、このように評価・選択されたセパレータと非水電解液を用いると、限界放電電流が大きく、より高出力なりチウム二次電池を提供することができる。更には、電池を実際に作製しなくとも、電池特性を予め評価可能であるために、電池の製造歩留まり向上という効果も示す。なお、接触角の減少割合と作製された電池の限界放電電流との相関性については後述する。

【0027】 ここで、本発明にいう接触角とは、試料であるセパレータ上に各種非水電解液の液滴を形成し、液滴表面と試料セパレータが交わる点を通る液滴に対する接線を引き、その接線と試料セパレータ表面が形成する角のうち、液滴を含む方の角度のことをいうものとする。

【0028】 本発明の評価方法においては、滴下直後に測定される接触角を θ_1 、滴下15分後に測定される接触角を θ_2 としたとき、下記式(1)の関係を満足するセパレータと非水電解液との組み合わせを親和性良好と判断することが好ましい。

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \cdots (1)$$

【0029】 即ち、上記式Aを満足するような高い親和性を示すセパレータと非水電解液とを用いると、限界放電電流が大きく、より高出力なリチウム二次電池を作製することができる。更に、本発明の評価方法を用いて評価した電極体を用いてなるリチウム二次電池に対して、限界放電電流が大きい等の一層の効果を付与するためには、下記式(2)を満足することが更に好ましく、下記式(3)を満足することが特に好ましい。

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.45 \cdots (2)$$

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.5 \cdots (3)$$

【0030】 なお、本発明においては上記式(1)、(2)、及び、(3)において示される数値の上限については特に限定されるものではないが、概ね0.9未満であればよい。セパレータの材質が同じである場合、接触角の減少割合が大きいほど、多孔質膜であるセパレータの空孔径が大きいと考えられ、前記数値が0.9以上であると電気絶縁性が不利になる場合が想定されるためである。

【0031】 本発明の評価方法においては、滴下直後に測定される接触角が60°以下であることが好ましく、55°以下であることが更に好ましく、50°以下であることが特に好ましい。60°超である場合には、セパレータと非水電解液との濡れ性が低すぎるために、これらを用いてなるリチウム二次電池については、セパレータ中に電解質が充分に保持され難く、電池容量やサイクル特性等の電池特性に影響を生ずる場合もあるために好ましくない。一方、本発明においては、接触角の下限については特に限定されるものではないが、滴下直後と15分経過後の接触角の減少割合が比較し易い程度の角度を有していることが好ましく、概ね10°以上であればよい。

【0032】 本発明の評価方法においては、セパレータの材質として、マイクロポアを有するオレフィン樹脂を用いることが好ましい。更に具体的には、マイ

クロポアを有する Li^+ 透過性のポリエチレン (PE) フィルム、多孔性の Li^+ 透過性のポリプロピレン (PP) フィルムをそれぞれ単独で、又は、PE フィルムを PP フィルムで挟んだ三層構造としたものを用いることが好ましい。

【0033】 前記材質からなるセパレータは、電極体の温度が上昇した場合に、PE フィルムが約 130°C で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、この PE フィルムをより軟化温度の高い PP フィルムで挟持することによって、PE フィルムが軟化した場合においても、PP フィルムが形状を保持して正極板と負極板の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0034】 本発明の評価方法においては、非水電解液に溶解する電解質としてリチウム化合物を用いることが好ましい。また、リチウム化合物としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) やホウフッ化リチウム (LiBF_4) 等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム (LiClO_4) といったリチウムハロゲン化物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を上述した有機溶媒（混合溶媒）に溶解して用いる。特に、本発明においては、酸化分解が起こり難く非水電解液の導電性の高い LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0035】 更に、本発明において非水電解液に用いられる溶媒としてはエチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、プロピレンカーボネート (PC) といった炭酸エステル系のものや、酢酸エチル (EA)、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好ましい。更に、本発明においては、特に電解質であるリチウム化合物の溶解性や、電池の使用温度範囲等の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を好適に用いることができる。

【0036】 また、本発明の評価方法により評価可能である電極体の構成・形状については特に制限はないが、後述する実施例において、内部に捲回型電極体を備えるリチウム二次電池を用いて説明しているように、捲回型電極体の評価に好適であり、更に、リチウム二次電池の電極体を評価する方法として好適である。

【0037】 本発明のリチウム二次電池は、電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であり、当該リチウム二次電池を構成するセパレータ及び非水電解液が、セパレータ上に非水電解液を滴下し、滴下直後に測定される接触角を θ_1 、滴下15分後に測定される接触角を θ_2 としたとき、下記式(1)の関係を満足するものである。以下、更なる詳細について説明する。

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \cdots (1)$$

【0038】 既述の通り、セパレータ上に非水電解液を滴下すると、固有の接触角をもって液滴が形成されるとともに、接触角は経時的に減少する。本発明のリチウム二次電池は、前記接触角の経時的減少をセパレータと非水電解液との親和性の指標とし、上記式(1)を満足するような高い親和性を示すセパレータと非水電解液を用いて作製している。なお、セパレータと非水電解液との親和性、即ち、前記接触角の減少割合と作製された電池の限界放電電流には相関性があるため、本発明のリチウム二次電池は限界放電電流が大きく、より高出力であるといった特性を示す。

【0039】 更に、電池を実際に作製しなくとも、電池特性を予め評価可能であるために、電池の製造歩留まりが向上され、製造コストに関しても配慮のなされたリチウム二次電池である。なお、接触角の減少割合と作製された電池の限界放電電流との相関性については後述する。

【0040】 また、本発明のリチウム二次電池において、限界放電電流が大きい等の更なる効果をもたらすためには、下記式(4)を満足することが好ましく、下記式(5)を満足することが更に好ましい。

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.45 \cdots (4)$$

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.5 \cdots (5)$$

【0041】 なお、本発明においては上記式(1)、(4)、及び、(5)において示される数値の上限については特に限定されるものではないが、概ね0.9未満であればよい。セパレータの材質が同じである場合、接触角の減少割合が

大きいほど、多孔質膜であるセパレータの空孔径が大きいと考えられ、前記数値が0.9以上であると電気絶縁性が不利になる場合が想定されるためである。

【0042】 本発明のリチウム二次電池においては、滴下直後に測定される接触角が60°以下であることが好ましく、55°以下であることが更に好ましく、50°以下であることが特に好ましい。60°超である場合には、セパレータと非水電解液との濡れ性が低すぎるために、セパレータ中に電解質が充分に保持され難く、電池容量やサイクル特性等の電池特性に影響を生ずる場合もあるために好ましくない。一方、本発明においては、接触角の下限については特に限定されるものではないが、滴下直後と15分経過後の接触角の減少割合が比較し易い程度の角度を有していることが好ましく、概ね10°以上であればよい。

【0043】 本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン(Li^+)を生ずるリチウム化合物を電解質とする非水電解液を用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、リチウム二次電池を構成する主要部材及び構造、並びに製造方法について、電極体の構成が捲回型電極体である場合を例に挙げて説明する。

【0044】 図2は、捲回型電極体の構造を示す斜視図である。正極板2は集電基板の両面に正極活性物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ(網)を用いることもできる。また、正極活性物質としては、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)やコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられる。なお、これらの正極活性物質にアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えることが好ましい。

【0045】 ここで、本発明においては、 Li と Mn を主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム(以下、単に「マンガン酸リチウム」と記す。)を用いると、他の正極活性物質を用いた場合と比較して、電極体の抵抗を小さくすることができるため好ましい。前述した本発明における非水電解液の特性改善の効果は、この内部抵抗の低減の効果と組み合わせることで、より顕著

に現れて電池のサイクル特性の向上が図られるために好ましい。

【0046】 なお、マンガン酸リチウムは、このような化学量論組成（ストイキオメトリー組成）のものに限定されるものではなく、Mnの一部を1以上の他の元素で置換した、一般式 $LiM_xMn_{2-x}O_4$ （Mは置換元素、Xは置換量を表す。）で表されるマンガン酸リチウムも好適に用いられる。このような元素置換を行ったマンガン酸リチウムにおいては、Li/Mn比が0.5超となる。

【0047】 置換元素Mとしては、以下、元素記号で列記するが、Li、Fe、Mn、Ni、Mg、Zn、B、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、P、V、Sb、Nb、Ta、Mo、Wを挙げることができ、理論上、Liは+1価、Fe、Mn、Ni、Mg、Znは+2価、B、Al、Co、Crは+3価、Si、Ti、Snは+4価、P、V、Sb、Nb、Taは+5価、Mo、Wは+6価のイオンとなり、 $LiMn_2O_4$ 中に固溶する元素である。但し、Co、Snについては+2価の場合、Fe、Sb及びTiについては+3価の場合、Mnについては+3価、+4価の場合、Crについては+4価、+6価の場合もあり得る。

【0048】 従って、各種の置換元素Mは混合原子価を有する状態で存在する場合があり、また、酸素の量については、必ずしもストイキオメトリー組成で表されるように4であることを必要とせず、結晶構造を維持するための範囲内で欠損して、或いは過剰に存在していても構わない。

【0049】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作製したスラリー或いはペーストを、ロールコーティング法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要に応じてプレス処理等が施される。

【0050】 負極板3は、正極板2と同様にして作製することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0051】 本発明においては、セパレータ4の材質がマイクロポアを有するオレフィン樹脂であることが好ましい。更に具体的には、マイクロポアを有する Li^+ 透過性のPEフィルム、多孔性の Li^+ 透過性のPPフィルムをそれぞれ単

独で、又は、PEフィルムをPPフィルムで挟んだ三層構造としたものであることが好ましい。

【0052】 前記材質からなるセパレータは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0053】 この電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。

【0054】 次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、プロピレンカーボネート(PC)といった炭酸エステル系のものや、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。本発明においては、特に電解質であるリチウム化合物の溶解性や、電池の使用温度範囲等の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を好適に用いることができる。

【0055】 電解質としては、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)やホウフッ化リチウム($LiBF_4$)等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム($LiClO_4$)といったリチウムハロゲン化物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を上述した有機溶媒(混合溶媒)に溶解して用いる。特に、本発明においては、酸化分解が起こり難く非水電解液の導電性の高い $LiPF_6$ を用いることが好ましい。

【0056】 ここで、本発明においては加熱処理した非水電解液を用いてもよ

い。このとき、当該非水電解液を不活性雰囲気下において加熱処理することが好ましい。このことにより、酸化や空気中の水分の吸収等による非水電解液の劣化を極力回避することができる。なお、前述の「不活性雰囲気」とは、例えば一般的な不活性ガス等によって非水電解液を加熱処理する系内が満たされていることをいう。ここでいう一般的な不活性ガスとは、ArやN₂ガス等が相当する。

【0057】 リチウム二次電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された捲回型電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドした後、上述した非水電解液を含浸する。次いで、電池ケースを封止して、本発明に係るリチウム二次電池が作製される。

【0058】 なお、本発明においては、物理的特性として透気度、空孔率等の種々パラメータの異なるセパレータを用いることができる。また、非水電解液に關しても、電解質であるリチウム化合物の種類・濃度、有機溶媒の種類や組成比等を種々変化したものを用いることが可能である。更に、非水電解液については、調製後に加熱処理等を行ったものを用いてもよい。

【0059】 以上、本発明に係るリチウム二次電池について、主に捲回型電極体を用いた場合を例に挙げ、その実施形態を示しながら説明してきたが、本発明が上記の実施形態に限定されるものでないことはいうまでもない。また、本発明に係るリチウム二次電池は、特に、電池容量が2Ah以上である大型の電池に好適に採用されるが、このような容量以下の電池に適用することを妨げるものではない。また、本発明のリチウム二次電池は、大容量、低成本、高信頼性という特徴を生かし車載用電池として、さらには、電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いることが好ましいとともに、高電圧を必要とされるエンジン起動用としても特に好適に用いることができる。

【0060】

【実施例】 以下、本発明の具体的な実施結果を説明する。

(電極体の作製)

LiMn₂O₄スピネルを正極活性物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4質量%添加したもに、更に溶剤、バインダを加えて調製した

正極剤スラリーを、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にそれぞれ約100μmの厚みとなるように塗工して作製した正極板2と、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ10μmの銅箔の両面にそれぞれ約80μmの厚みとなるように塗工して作製した負極板3とを用いて、図2に示すような捲回型電極体1を作製した。

【0061】

(非水電解液の調製)

EC、DMC、EMC、DEC、及び、EAの各種有機溶媒を表1に示す種類と組成比で混合して混合溶媒を調製し、これに1mol/lの濃度となるように電解質であるLiPF₆を溶解して非水電解液を調製した(実施例1~8、比較例1~3)。

また、得られた実施例2、比較例1、2の非水電解液については、これらをポリテトラフルオロエチレン製容器に入れ、不活性雰囲気(Arガス)中60℃又は80℃で30日間加熱処理した後、25℃となるまで放冷した。

【0062】

(セパレータと非水電解液の濡れ性(親和性)評価)

表1に示す材質により構成される、所定の形状及び大きさのセパレータを用意し、これらの表面上に適当量の各非水電解液を滴下して液滴を形成した。

滴下直後の接触角と、滴下15分後の接触角を測定し、接触角比を算出した。結果を表1に示す。なお、本発明及び表1中「接触角比」とは、セパレータ上に非水電解液を滴下直後に測定される接触角をθ₁、滴下15分後に測定される接触角をθ₂としたとき、下記式(6)にて示される値のことである。ここで、本発明における滴下直後とは、接触角の測定手順を考慮し、滴下直後から1分間以内のことをいうものとする。

$$\text{接触角比} = (\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 \cdots (6)$$

【0063】ここで、表1中「透気度」とは、JIS P 8117に従って測定したセパレータの透気度である。同じく、表1中「空孔率」とは、試料セパレータの体積、重量、及び、密度から、セパレータ内部に占める空孔部分(材料のない部分)の体積を百分率で算出した数値である。

【0064】

(接触角の測定)

濡れ性試験・固液間接触角測定装置（ULVAC（株）製）を使用して、接触角を測定した。この測定原理は、CCDカメラを用いて試料たる非水電解液の液滴が滴下されたセパレータを水平方向から撮影した画像をコンピュータに取り込み、専用のソフトを用いて画像解析を実施するものである。

【0065】

(電池の作製)

捲回型電極体を電池ケースに収納後、各非水電解液を充填し、次いで電池ケースを封止して、電池を作製した（実施例1～8、比較例1～3）。なお、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで充分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。また、これら各電池の初回充電後の電池容量は、全て約8A·hであった。

【0066】

(限界放電電流の測定)

満充電後の各電池について、放電電流を徐々に上げていき、1C（放電レート）相当の電流で測定した、放電容量の80%以上となる最大電流値を限界放電電流とした。結果を表1に示す。

また、接触角比と限界放電電流との関係を示すグラフを図1に示す。

【0067】

【表1】

	材質	セパレータ		非水溶液		限界放電电流 (A)	接触角 (°)		接触角比*1
		透気度(秒/100cc)	空孔率(%)	混合溶媒組成(体積比)	加熱処理		滴下直後	15分後	
実施例1	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	250	43.38	23.04	0.47
比較例1	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DEC=1:1	—	200	47.52	41.40	0.13
比較例2	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DEC=1:1	60°C×30日	150	50.76	35.82	0.29
比較例3	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DEC=1:1	80°C×30日	150	52.56	35.28	0.33
実施例2	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DMC:EMC=1:1:1	60°C×30日	250	44.82	19.80	0.56
実施例3	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DMC:EMC:EA=1:1:1:5	—	350	22.32	10.26	0.54
実施例4	PP/PE/PP3層	480	47	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	300	43.56	19.98	0.54
実施例5	PP/PE/PP3層	400	47	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	300	40.14	18.00	0.55
実施例6	PE单層	250	49	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	350	29.88	12.42	0.58
実施例7	PE单層	550	45	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	250	34.20	18.90	0.45
実施例8	PP单層	880	42	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	500	38.16	15.66	0.59

* 1. 接触角比 = (滴下直後に測定される接触角 - 滴下15分後に測定される接触角) / 滴下直後に測定される接触角

(考察)

表1及び図1に示すように、接触角比、即ちセパレータと非水電解液との親和性と、これらを用いて作製されたリチウム二次電池の限界放電電流には相関関係があることが明らかである。従って、本発明の電極体の評価方法によって選択された親和性の高いセパレータと非水電解液とを用いて作製されたリチウム二次電池は、限界放電電流が大きいといった特性を有することが判明した。

【0069】 また、表1から明らかなように、本発明によれば、セパレータの材質、透気度、及び空孔率、又は、非水電解液の組成等が種々異なる場合であっても、好適な組み合わせを選択することが可能である。

【0070】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の電極体の評価方法によれば、セパレータに対する非水電解液の親和性により、電極体の放電限界を評価するため、リチウム二次電池を作製する前に、予め最適な非水電解液とセパレータとの組み合わせを選択することが可能である。

また、本発明のリチウム二次電池は、前記評価方法、即ち、セパレータと非水電解液との濡れ性を、接触角の経時的变化を評価することにより選別されたセパレータ及び非水電解液を用いて作製された電極体を備えているため、限界放電電流が大きく、高出力であるといった特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電極体の評価方法における接触角比と限界放電電流との関係を示すグラフである。

【図2】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

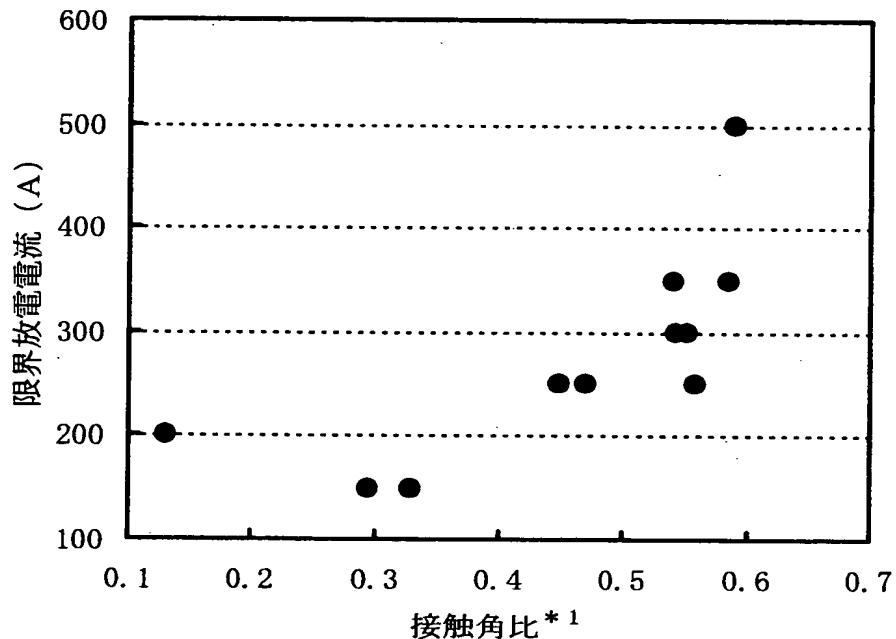
【図3】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【符号の説明】

1…捲回型電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…電極リード、6…電極リード、7…積層型電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…電極リード、12…電極リード、13…巻芯。

【書類名】 図面

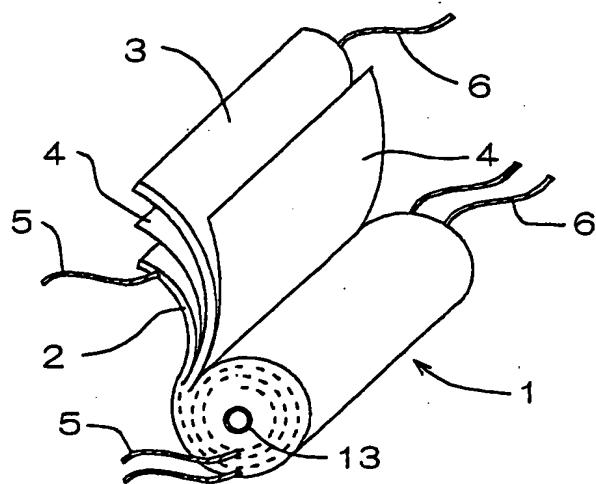
【図1】



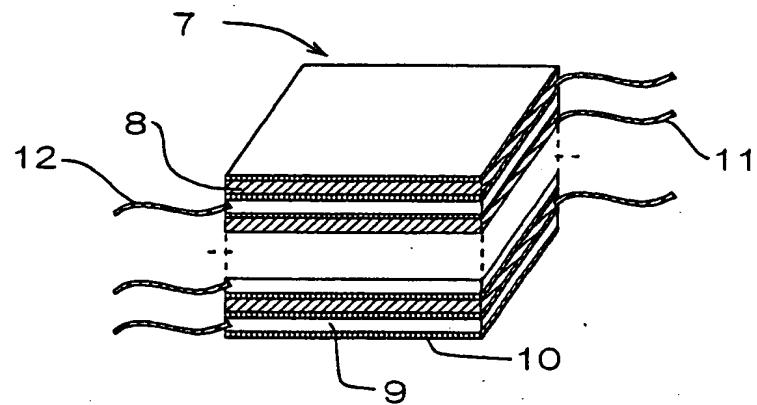
* 1. 接触角比 = $(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1$

$\left. \begin{array}{l} \theta_1: \text{滴下直後に測定される接触角} \\ \theta_2: \text{滴下 15 分後に測定される接触角} \end{array} \right\}$

【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 最終的にリチウム二次電池を作製する前に、予め最適なセパレータと非水電解液との組み合わせを選択することが可能な電極体の評価方法を提供する。

【解決手段】 正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法である。セパレータに対する非水電解液の親和性により、電極体の放電限界を評価する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社